

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-183846

(43)Date of publication of application : 15.07.1997

(51)Int.Cl. C08G 69/26
C08G 69/26

(21)Application number : 08-245520

(71)Applicant : SIEMENS AG

(22)Date of filing : 28.08.1996

(72)Inventor : SEZI RECAI
AHNE HELLMUT
KUEHN EBERHARD
GESTIGKEIT ROLAND

(30)Priority

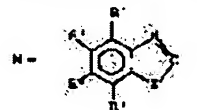
Priority number : 95 19532201 Priority date : 31.08.1995 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF POLY-O-HYDROXYAMIDE AND POLY-O-MERCAPTOAMIDE

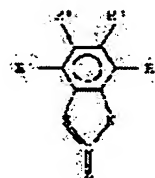
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To economically obtain poly-o-hydroxyamide and poly-o-mercaptoamide, soluble in an aqueous alkaline developing agent not containing a metal ion by using a method not including a chloride and reacting a bis-o-amino(thio)phenol with a dicarboxylic acid ester having a specific structure.

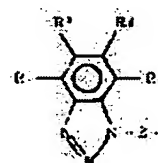
SOLUTION: These objective compounds are obtained by reacting (A) a bis-o-amino(thio)phenol with (B) a dicarboxylic acid ester of the formula: M-CO-R*-CO-M [M is a group of formula I, II or III (Z is O or S; R1 to R4 are each independently H, F, CH3 or CF3, and up to two groups of R1 and R4 are CH3 or CF3); R* is -(CR2)m [R is H, F, CH3 or CF3; (m) is 1-10] or a group of formula IV [A is C (CH3)2, C(CF3)2, etc.]] preferably in the presence of a basic catalyst, preferably at 20-150°C. Further, the component (B) preferably has 2-mercaptobenzoxazole or 1-hydroxybenzotriazole.



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3311600

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183846

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 69/26	NSB		C 0 8 G 69/26	NSB
	NSC			NSC

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-245520	(71) 出願人	390039413 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト SIEMENS AKTIENGESSEL LSCHAFT ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュ ンヘン (番地なし)
(22) 出願日	平成8年(1996)8月28日	(72) 発明者	レカイ ゼチ ドイツ連邦共和国 91341 レツテンパツ ハ ワイエルシュトラッセ 14
(31) 優先権主張番号	1 9 5 3 2 2 0 1 . 0	(72) 発明者	ヘルムート アーネ ドイツ連邦共和国 91341 レツテンパツ ハ ハイデシュトラッセ 6
(32) 優先日	1995年8月31日	(74) 代理人	弁理士 富村 潔
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ- α -ヒドロキシアミド及びポリ- α -メルカプトアミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に可溶のポリ- α -ヒドロキシアミド及びポリ- α -メルカプトアミドを製造することのできる価格的に有利な方法を提供する。

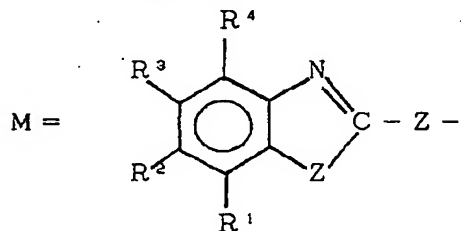
【解決手段】 ビス- α -アミノフェノール又はビス- α -アミノチオフェノールを構造式: $M-CO-R^*-CO-M$ [式中 $D=O$ 、 S 又は NH であり、その際 M は (場合によっては置換された) 2-ヒドロキシベンズオキサゾール、2-ヒドロキシベンゾトリアゾール又は 1-ヒドロキシベンゾトリアゾール或は相応するメルカプト化合物を表し、 R^* はジカルボン酸の基礎物質である。] のジカルボン酸誘導体と反応させてポリ- α -ヒドロキシアミド及びポリ- α -メルカプトアミドを製造する。

(2)

特開平9-183846

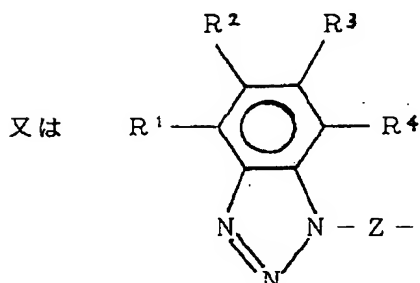
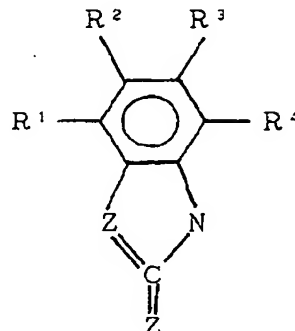
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビス- α -アミノフェノール又はビス- α -アミノチオフェノールを構造式 $M-CO-R^*-C$

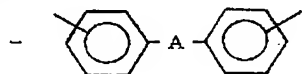


O-M「式中Mは以下の構造式：

【化1】



その際 $Z=O$ 又は S であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4
 $=H$ 、 F 、 CH_3 又は CF_3 （互いに無関係）であり、
 基 $R^1 \sim R^4$ のうち最高2個は CH_3 又は CF_3 であ
 り、 R^* は以下の意味を有する：

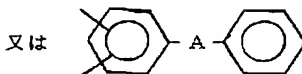


その際 $A = (CH_2)_n$ 、 $(CF_2)_p$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)(C_6H_5)$ 、 $C(CF_3)(C_6H_5)$ 、 $C(CF_3)(C_6F_5)$ 、 $C(C_6H_5)_2$ 、 $CF_2-CF(CF_3)$ 、 $CH=C$

- $(CR_2)_m$

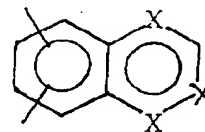
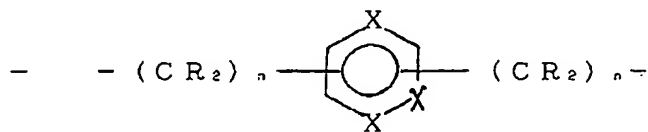
その際 $R=H$ 、 F 、 CH_3 又は CF_3 であり、 $m=1 \sim 10$ である；また

【化2】

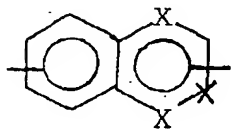


H 、 $CF=CF$ 、 $C \equiv C$ 、 $O-C_6H_4-O$ 、 O 、 S 、
 CO 又は SO_2 であり、 $n=0 \sim 10$ 及び $p=1 \sim 10$
 である；また

【化3】



又は

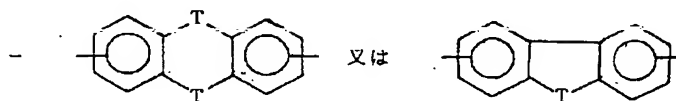


その際 $X=CH$ 又は N であり、 $R=H$ 、 F 、 CH_3 又は
 CF_3 であり、 $n=0 \sim 10$ である；また

【化4】

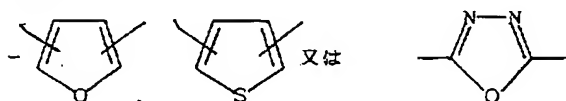
(3)

特開平9-183846

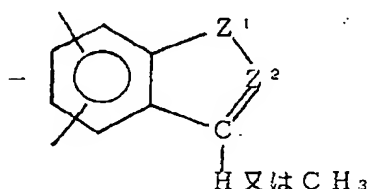


その際 $T = CH_2$ 、 CF_2 、 CO 、 O 、 S 、 NH 又は $N(CH_3)$ である；また

【化5】



【化6】



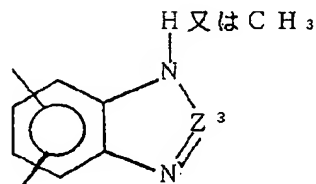
その際 $Z^1 = CH_2$ 又は $CH(CH_3)$ 及び $Z^2 = CH$ 又は $C(CH_3)$

$Z^1 = CH_2$ 又は $CH(CH_3)$ 及び $Z^2 = N$

$Z^1 = NH$ 又は $N(CH_3)$ 及び $Z^2 = CH$ 又は $C(CH_3)$

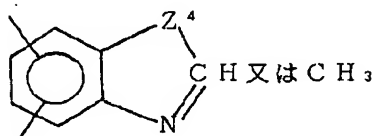
$Z^1 = NH$ 又は $N(CH_3)$ 及び $Z^2 = N$ である；また

【化7】



その際 $Z^3 = CH$ 、 $C(CH_3)$ 又は N である；また

【化8】



その際 $Z^4 = O$ 又は S である；またその際全ての芳香族部分構造のそれぞれ全ての水素原子 (H) をフッ素原子 (F) と置換可能である。] のジカルボン酸誘導体と反応させることを特徴とするポリー α -ヒドロキシアミド及びポリー α -メルカプトアミドの製造方法。

【請求項2】 2-メルカプトベンズオキサゾール又は1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを有するジカルボン酸エステルを使用することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 2-メルカプトベンゾチアゾールを有するジカルボン酸エステルを使用することを特徴とする請

求項1記載の方法。

【請求項4】 反応を塩基性触媒の存在下を実施することを特徴とする請求項1ないし3の1つに記載の方法。

【請求項5】 触媒が第三アミンであることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 反応を $20 \sim 150^\circ C$ の温度で実施することを特徴とする請求項1ないし5の1つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリー α -ヒドロキシアミド（ポリベンズオキサゾール前駆体）及びポリー α -メルカプトアミド（ポリベンゾチアゾール前駆体）の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロエレクトロニクス分野においては耐高熱性のポリマーを特に保護層及び絶縁層又は誘電体として必要とする（これに関しては例えば「エスエムピーイー・ジャーナル（SAMPE Journal）」第25巻（1989年）第6号、第18～23頁及び「マルチチップモジュールに関する1992年国際会議議事録（Proceedings of the 1992 International Conference of Multichip Modules）」第394～400頁参照）。使用されるポリマーの幾つか、例えば芳香族ポリエーテルのホモ及びコポリマー並びにポリイミド（PI）及びポリベンズオキサゾール（PBO）の前駆体は有機溶剤に良好に溶解し、良好な溶形成特性を示し、遠心分離法により電子デバイスに施すことができる（これに関しては例えば「高性能ポリマー（High Performance Polymer）」第4巻（1992年）第2号、第73～80頁及び「先端技術用ポリマー（Polymers for Advanced Technologies）」第4巻（1993年）第217～233頁参照）。

【0003】上記形式のポリマー前駆体は熱処理により環化され、即ち相応するポリマー（PI又はPBO）に置換される。その際最終特性が生じる。即ち環化によりポリー α -ヒドロキシアミドの親水基、つまり $NH-$ 、 $OH-$ 及び CO 基は消滅し、これらは誘電特性及び水吸収性に否定的に作用する。これは例えば（1イミド単位につき2個の CO 基を有する）ポリイミド及び特に（1イミド単位につき2個の CO 基及び1個の OH 基を有する）ヒドロキシポリイミドに対するポリベンズオキサゾールの本質的利点である。更に環化は良好な誘電特性及び最終生成物の低い水吸収性にとって重要であるばかり

(4)

特開平9-183846

でなく、その耐高熱性にとっても重要である。

【0004】PI及びPBO前駆体は、例えば適当な光活性成分を添加して感光性により調整可能であり、それにより直接、即ち補助レジストを使用せずにパターン化可能である。従ってこの直接のパターン化は間接的パターン化に比べて著しい価格の利点を提供するため重要である。

【0005】感光性のPBO前駆体は大抵の感光性PI前駆体とは異なり、いわゆる“バイアホール(via hole)”のパターン化の際ネガ作用の系と比べて面のごく僅かな部分のみが露光されるにすぎないため欠陥密度が小さいというようなポジ型のパターン化可能性の利点を提供する。更にアルカリ可溶性のPBO前駆体を使用した場合水性アルカリ現像剤の使用を可能にする。更に光パターン化後この前駆体の環化は焼なましにより行われる。

【0006】水性アルカリ性により現像可能なPBO前駆体は既に公知である(これに関しては欧州特許第0023662号、欧州特許出願公開第0264678号及び欧州特許第0291779号明細所参照)。その際使用されるフォトリソグラフィによるプロセスは環化を除いて公知のノボラック及びキノンジアジドをベースとするポジ型レジストのパターン化の際と同様の世界的に多数の生産ラインで使用されているプロセスである(これに関しては例えばソアネ(D. S. Soane)及びマルチネンコ(Z. Martynenko)による「マイクロエレクトロニクスにおけるポリマーの基礎及び応用(Polymers in Microelectronics-Fundamentals and Applications)」エルセヴィール(Elsevier)、アムステルダム、1989年、第77~124頁参照)。

【0007】PBO前駆体のアルカリ可溶性は水性アルカリ性により現像可能な感光性誘電体のベースポリマーとしてのその使用にとって重要な前提条件である。マイクロエレクトロニクス分野への使用にとってこの前駆体は、この種の現像剤を光パターン化の際にも使用できるように金属イオン不含の現像剤に可溶でなければならない。即ち金属イオンを含む現像剤はデバイスの電氣的機能に悪影響を及ぼしかねない。

【0008】アルカリ可溶性のPBO前駆体、即ちポリ- α -ヒドロキシアミドの製造に最もよく行われている方法はジカルボン酸塩化物を適当なビス- α -アミノフェノールと反応させるものである。反応の際に生じる塩化水を捕捉するために通常ピリジンのような可溶性塩基を添加する(欧州特許出願公開第0264678号及び欧州特許第0291779号明細書参照)。この方法により確かに金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に可溶の前駆体を製造できるが、しかし塩素イオンがポリマー中に残留することは欠点である。塩素イオンが腐食の

原因となり、デバイスの機能を著しく損傷しかねないため、この種のポリマーをマイクロエレクトロニクスデバイスの被覆材料として使用することはできない。従ってこのポリマーをイオン交換体により精製する必要がある。しかしこの精製方法は経費を要し、高価なものにつく。即ちこの方法はイオン交換カラムの準備、ポリマーの溶解、溶液のカラムを通しての貫流及び後洗浄並びに新たな沈澱及び乾燥のような付加的処理工程を含むものである。

【0009】またポリ- α -ヒドロキシアミドの製造の場合ジカルボン酸塩化物を主にビス- α -アミノフェノールのアミノ基と(アミド形成下に)反応させるが、しかし(エステル形成下に)そのヒドロキシル基とは反応させない、即ちエステル形成に対してアミド形成の反応選択度が高くなければならないという要件が満たされなければならない。エステル形成を排除又は強力に抑制できなければ、それがアルカリ可溶性の十分でないポリマーを生じることになる。更に反応選択度が低ければポリマー溶液中にゲル形成を来し、その際製造されるポリ- α -ヒドロキシアミドは汙過不能となり、使用することができなくなる。

【0010】塩化物不含のポリ- α -ヒドロキシアミド及び同様にポリ- α -メルカプトアミドの合成方法も既に公知である。例えば欧州特許出願公開第0158726号明細書からジヒドロキシー又はジメルカプトジアミノ化合物をカルボジイミドの存在下にジカルボン酸と反応させることは公知である。しかしこの反応の場合尿素の転位反応により残留する尿素基がしばしば問題を起こす。即ちそれらの尿素基はポリベンゾオキサゾール又はポリベンゾチアゾールの耐熱性並びにそれらから形成される層の品質に悪影響を及ぼす。更にこの方法により製造されるポリマーは金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に十分に溶解しない。

【0011】ポリ- α -ヒドロキシアミドの塩化物不含の他の製造方法では、ジカルボン酸をビス- α -アミノフェノールと1-エトキシカルボニル-2-エトキシー-1, 2-ジヒドロキノリン及び1, 1'-カルボニルジオキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾールのような凝縮反応試薬と反応させるものがある(欧州特許出願公開第0391196号明細書参照)。しかしこの方法で製造されるポリマーは同様に金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に不十分な可溶性を示すに過ぎない。

【0012】またアミドの形成を燐化合物により実施する方法も公知である(これに関しては欧州特許出願公開第0481402号、米国特許第4331592号及びドイツ連邦共和国特許出願公開第3716629号明細書参照)。しかしポリ- α -ヒドロキシアミドの場合この種の合成は環化された、即ちアルカリ不溶性の生成物を生じるか又はポリマー中に一部化学的に結合された燐含有基が残留し、そのため燐のドーピング特性によりこ

(5)

特開平9-183846

のポリマーはマイクロエレクトロニクス分野で使用することができなくなる。即ちイオン不純物とは異なりこの種の基は例えばイオン交換体により除去することができない。

【0013】

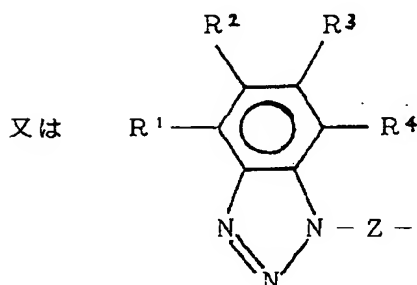
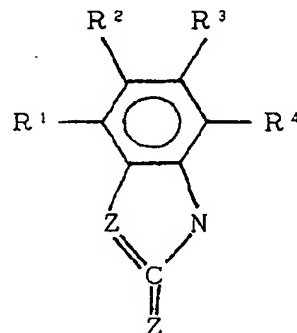
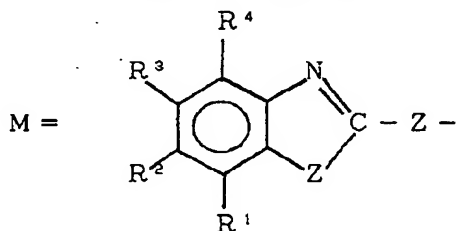
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、塩化物を含まない方法で金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に可溶性のポリ- α -ヒドロキシアミド及びポリ- α -

-メルカプトアミドを製造することのできる価格的に有利な方法を提供することにある。

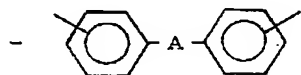
【0014】

【課題を解決するための課題】この課題は本発明により、ビス- α -アミノフェノール又はビス- α -アミノチオフェノールを構造式 $M-CO-R^*-CO-M$ [式中Mは以下の構造式：

【化9】



その際Z=O又はSであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 =H、F、 CH_3 又は CF_3 (互いに無関係)であり、基 $R^1 \sim R^4$ のうち最高2個は CH_3 又は CF_3 であり、 R^* は以下の意味を有する：

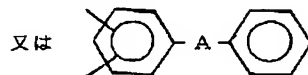


その際A = $(CH_2)_n$ 、 $(CF_2)_p$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)(C_6H_5)$ 、 $C(CF_3)(C_6H_5)$ 、 $C(CF_3)(C_6F_5)$ 、 $C(C_6H_5)_2$ 、 $CF_2-CF(CF_3)$ 、 $CH=C$

- $(CR_2)_m$

その際R=H、F、 CH_3 又は CF_3 であり、 $m=1 \sim 10$ である；また

【化10】

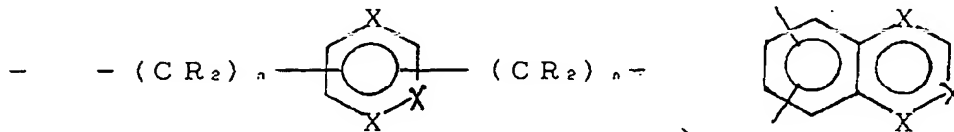


H、 $CF=CF$ 、 $C \equiv C$ 、 $O-C_6H_4-O$ 、O、S、CO又は SO_2 であり、 $n=0 \sim 10$ 及び $p=1 \sim 10$ である；また

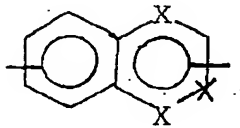
【化11】

(6)

特開平9-183846

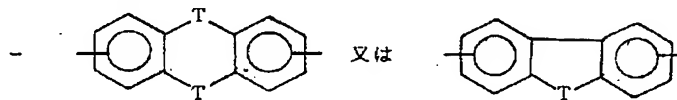


又は



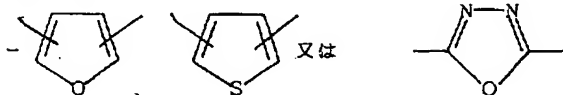
その際 $X = CH$ 又は N であり、 $R = H, F, CH_3$ 又は CF_3 であり、 $n = 0 \sim 10$ である；また

【化12】

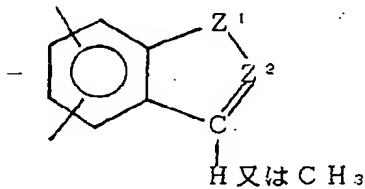


その際 $T = CH_2, CF_2, CO, O, S, NH$ 又は $N(CH_3)$ である；また

【化13】



【化14】



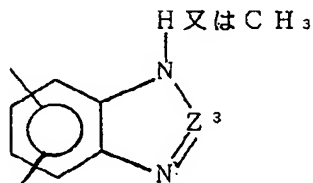
その際 $Z^1 = CH_2$ 又は $CH(CH_3)$ 及び $Z^2 = CH$ 又は $C(CH_3)$

$Z^1 = CH_2$ 又は $CH(CH_3)$ 及び $Z^2 = N$

$Z^1 = NH$ 又は $N(CH_3)$ 及び $Z^2 = CH$ 又は $C(CH_3)$

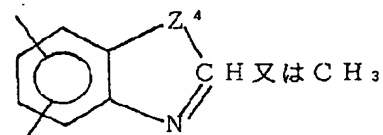
$Z^1 = NH$ 又は $N(CH_3)$ 及び $Z^2 = N$ である；また

【化15】



その際 $Z^3 = CH, C(CH_3)$ 又は N である；また

【化16】



その際 $Z^4 = O$ 又は S である；またその際全ての芳香族部分構造のそれぞれ全ての水素原子 (H) をフッ素原子 (F) と置換可能である。] のジカルボン酸誘導体と反応させることにより解決される。

【0015】本発明は上述の問題をジカルボン酸成分として特に特殊なエステル又はチオエステルを使用するか又は特殊なアミドを使用することにより解決する。この場合驚くべきことにはアミド形成に十分な選択度が生じる。即ち本発明により製造されるポリマー、即ちポリーオーヒドロキシアミド及びポリーオーメルカプトアミドは金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に可溶である。更に本発明方法はゲルを形成せずに経過するので、上記ポリマーは有機溶剤に良好に溶解し、加工可能である。更にこの方法の場合塩化物イオン、金属イオン並びに燐化合物のような不純物を回避できる。

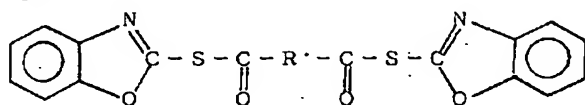
【0016】これらのポリマーの合成にはジカルボン酸の(チオ)エステル及びアミド、即ちベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール及びベンゾトリアゾール、特に2-ヒドロキシベンズオキサゾール(2-ベンズオキサゾリノン)、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-ヒドロキシベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール及び1-メルカプトベンゾトリアゾールをベースとする化合物を有するジカルボン酸を使用する。一連のこの種のエステルは同時出願のドイツ連邦共和国特許出願第19532138.3号「ジカルボン酸誘導体」の対象である。

【0017】特に以下の構造式のジカルボン酸誘導体：

(7)

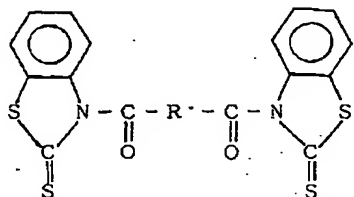
特開平9-183846

【化17】



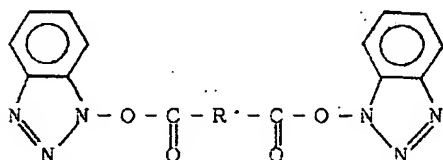
2-メルカプトベンズオキサゾールを有するジチオエステル

【化18】



2-メルカプトベンズオキサゾールを有するジアミド

【化19】



1-ヒドロキシベンズチリアゾールを有するジエステルが有利である。

【0018】これらの前駆体の合成には1, 3-ベンゾールジカルボン酸（イソフタル酸）及びジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸（オキシジ安息香酸）のようなジカルボン酸の誘導体を使用すると有利である。しかし一般にこのようなジカルボン酸についてはそれらが上記形式の前駆体の製造に使用される場合に触れることにする。

【0019】特に適したビス-ο-アミノフェノールは2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン及び3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルである。ポリ-ο-メルカプトアミドの合成には相応するビス-ο-アミノチオフェノールが使用される。しかし原則として通常ポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾール前駆体の製造に使用される全てのビス-ο-アミノフェノール及びチオフェノールを使用することができる。

【0020】ジカルボン酸誘導体とビス(チオ)フェノールとの反応は塩基性触媒(特に第三アミン)の存在下に行われると有利である。この種の触媒には特にピリジン、トリエチルアミン、ジアザビスクロオクタン及びポリビニルピリジンがある。しかし他の塩基性触媒も使用可能であり、その際前駆体を合成する際に使用されるN-メチルピロリドンのような溶剤又は水/アルコールの混合物(沈澱剤)に良好に溶解するもの又は網状化ポリビニルピリジンのような全く不溶性のものが優先される。

【0021】ジカルボン酸誘導体と(チオ)フェノールとの反応温度は20~150℃の温度が有利である。

【0022】従って本発明方法はジカルボン酸誘導体、ビス-ο-アミノフェノール又はチオフェノール及び塩基性触媒を(有機溶剤中で)高めた温度で反応させる方法で行われる。この反応の終了後反応溶液を室温に冷却し、更に反応生成物を適当な沈澱剤で沈澱させる。濾過及び乾燥後この沈澱ポリマーは使用可能となる。従って本発明方法ではポリマーをイオン交換体により精製するような煩雑な洗浄工程を必要としない。

【0023】適した溶剤としては通常N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン及びN, N-ジメチルアセトアミドがある。しかし原則として出発成分を良好に溶解できる全ての溶剤が使用可能である。沈澱剤としては水及び水とエタノール及びイソプロパノールのようなアルコールとの混合物が特に適している。

【0024】本発明方法の場合(ビス-ο-アミノフェノール又はチオフェノールが過剰である場合)製造されたポリ-ο-ヒドロキシアミド又はメルカプトアミドのアミノ末端基をポリマーの沈澱の前にジカルボン酸無水物でマスキング、即ち遮断する。それには特にシス-5-ノルボルネン-エンド-2, 3-ジカルボン酸無水物が適している。

【0025】

【実施例】本発明を実施例に基づき以下に詳述する。

【0026】例 1

PBO前駆体の製造

250mlの三頸フラスコ中に窒素(保護ガスとして)下に3.46gのイソフタル酸及び2-メルカプトベンズオキサゾールからなるジエステル(8mmol)、2.93gの2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン(8mmol)及び乾燥N-メチルピロリドン50mlを入れ、その後攪拌しながら75℃に加熱する。その際得られる溶液に1.27gの乾燥ピリジン(16mmol)をN-メチルピロリドン10mlに溶かして徐々に滴下し、更にこの溶液を75℃で24時間攪拌する。室温に冷却後この清澄な黄色の反応溶液を濾過し、水3容量部に対してイソプロパノール1容量部からなる混合物400mlに(沈澱剤として)加える。沈澱した白色のポリマーを濾別し、2回それぞれ水200mlで洗浄する。更にこのポリマーを乾燥、即ちまず10mバルで、次いで10⁻²mバルでそれぞれ50℃で乾燥する。収量は2.42gである。

【0027】例 2

PBO前駆体の可溶性及び箔形成

例1により製造されたPBO前駆体1gをN-メチルピロリドン2gに溶かし、この溶液を目の荒いフィルタを備えているプラスチック噴霧器に入れる。次いで噴霧器によりポリマー溶液を洗浄及び乾燥されたシリコンウェ

(8)

特開平9-183846

ハ上に施し、これを遠心分離器（コンバック（Convac）社製、ST146型）内で遠心分離する。引続きホットプレート上で115℃で乾燥し、その際ウェハ上に均質な箔が形成される。冷却後ポリマー箔で被覆されたウェハを市販の金属イオン不含の水性アルカリ現像剤（2.38%のNMD-W、トーキョウオーカ（Tokyo Ohka）社製）に浸漬する。その際ポリマー箔は均質に、即ち亀裂を形成することなくまた破裂することなく、溶解する。前記現像剤の代わりに蒸留水に入れたテトラメチル水酸化アンモニウム3%溶液を使用した場合にも同じ結果が得られる。

【0028】PBO前駆体の相応する溶液をシリコンウェハ上に遠心塗布し、115℃で乾燥し、更に焼なまし炉（HS337、ザイタ（Seiter）社製）で窒素下に焼きなます。その際均質な高温耐性のポリベンズオキサゾールからなる箔が生じる。

【0029】例 3

PBO前駆体の製造

250mlの三頸フラスコ中に窒素（保護ガスとして）下に4.18gのイソフタル酸及び2-メルカプトベンゾチアゾールからなるジアミド（9mmol）、3.66gの2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）-ヘキサフルオロプロパン（10mmol）及び乾燥N-メチルピロリドン90mlを入れ、更に室温で30分間攪拌する。引続きこの溶液に1.42mlの乾燥ピリジン（18mmol）を添加し、更に室温で20時間攪拌する。反応終了後この清澄な黄色の反応溶液を濾過し、水3容量部に対してイソプロパノール1容量部からなる混合物700ml（沈澱剤として）に加える。沈澱した白色のポリマーを濾別し、2回それぞれ水200mlで洗浄する。更にこのポリマーを乾燥、即ちまず50℃で10mバル、次いで40℃で10⁻²mバルで乾燥する。収量は3.48gである。

【0030】例 4

PBO前駆体の可溶性及び箔形成

例3により製造されたPBO前駆体を例2のようにして処理し、同様の結果を得る。即ちこのPBO前駆体は両方の金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に均質に溶解し、良好な箔形成性を示す。

【0031】例 5

PBO前駆体の可溶性

1リットルの三頸フラスコ中に窒素（保護ガスとして）下に48.8gの2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）-ヘキサフルオロプロパン（1333mmol）及び乾燥N-メチルピロリドン70mlを入れ、その後攪拌しながら75℃に加熱する。その際得られる溶液に62.7gのジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸及び1-ヒドロキシベンゾトリアゾールからなるジエステル（1274mmol）をN-メチルピロリドン280mlに溶かして徐々に滴下し、更にこの溶液を75℃で20時間攪拌する。引続きこの反応溶液に（末端基の遮断のため）N-メチルピロリドン70mlに溶解した4.2gのシス-5-ノルボルネン-エン-2,3-ジカルボン酸無水物（26mmol）を添加し、更に75℃で20時間攪拌する。室温に冷却後この反応溶液を濾過し、水4容量部に対してイソプロパノール1容量部からなる混合物5000ml（沈澱剤として）に入れる。沈澱したポリマーを濾別し、2回それぞれ200mlの沈澱剤で洗浄する。引続きこのポリマーを水2000mlと混ぜ合わせ、更に16時間攪拌する。このポリマーを濾別し、その後まず24時間約20mバルで、更に8日間約2mバルでそれぞれ50℃の温度で乾燥する。収量は80.3gである。

【0032】例 6

PBO前駆体の可溶性及び箔形成

例5により製造されたPBO前駆体を例2のようにして処理し、同様の結果を得る。即ちこのPBO前駆体は両方の金属イオン不含の水性アルカリ現像剤に均質に溶解し、良好な箔形成性を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 エバーハルト キューン
ドイツ連邦共和国 91334 ヘムホーフエ
ン ベルクシュトラッセ 32

(72)発明者 ローラント ゲステイツヒカイト
ドイツ連邦共和国 90478 ニュルンベル
ク ハルスデルファースシュトラッセ 20